

ÉTUDE

N° 324

SUR LE

MARRONNIER D'INDE



SYNTHÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

le mars 1883

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1^{re} classe

PAR

Albin OLIVIER

Né à Béziers

Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier.

Concours de 1881, 1^{er} Prix (Médaille d'Argent).

Concours de 1882, 1^{er} Prix (Médaille d'Argent).

Travaux pratiques 1882 (Médaille de bronze)



MONTPELLIER

IMPRIMERIE CRISTIN, SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5
1883

PROFESSEURS

J.-E. PLANCHON ✱ ✱ ✱ (I.P. ) } *Histoire naturelle des médicaments.*
Botanique.

L. SOUBEIRAN ††††..... Pharmacie.

B. CAUVY (I. P.) , professeur honoraire

PROFESSEURS AGRÉGÉS

MM. TH. MALOSSE ✠.

MASSOL.

N...

Secrétaire agent comptable: F.-J. BLAISE.

NOTA.— L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MES PARENTS

A MES AMIS

A MES MAITRES

A. OLIVIER.

INTRODUCTION.

Le marronnier d'Inde est un des plus beaux arbres qui croissent en Europe. Quoique originaire de l'Asie, il s'est si bien acclimaté chez nous, qu'il a pris place parmi nos végétaux indigènes. Toutes les flores nationales le mentionnent ; on le voit partout ; tous les climats, tous les sols lui conviennent. Nos plus belles promenades lui empruntent son bien-faisant ombrage ; il les décore par son port majestueux, par son feuillage d'un beau vert sur lequel tranchent si agréablement ses fleurs blanches et roses.

Dans notre beau pays de France, il n'est pas de ville ou de village qui ne possède des marronniers. Aussi nous a-t-il paru intéressant de résumer les travaux qui ont été faits sur ce magnifique échantillon de notre flore.

Nous diviserons notre travail en trois parties.

Dans la première nous décrirons les caractères botaniques de la famille des Hippocastanées et du genre *Æsculus* en particulier.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude chimique des principes fournis par les différentes parties du marronnier.

La troisième comprendra l'étude de ces mêmes principes au point de vue pharmaceutique.

Avant de commencer cet ouvrage, qu'il nous soit permis de rendre un hommage de reconnaissance à nos Maîtres de l'Ecole de pharmacie pour les bons conseils et la bienveillance qu'ils n'ont cessé de nous témoigner pendant le cours de nos études.

Nous remercions en particulier M. Soubeyran qui a eu l'obligeance de mettre à notre disposition les notes qu'il possédait sur le sujet que nous traitons.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553810_0093



ÉTUDE

SUR

LE MARRONNIER D'INDE

PREMIÈRE PARTIE.

CARACTÈRE DES HIPPOCASTANÉES.

La famille des Hippocastanées appartient aux Dicotylédones polypétales. Elle renferme des arbres ou arbrisseaux à feuilles opposées, digitées, sans stipules.

Fleurs hermaphrodites, en thyrses; calice monosépale, ordinairement campanulé, parfois tubuleux non persistant.

Corolle polypétale, irrégulière. Pétales, 5 ou 4 par avortement, ongiculés.

Étamines 7, moins souvent 8 ou 6, à insertion hypogine; anthères extrorses, versatiles, à deux loges déhiscentes verticalement. Disque hypogine annulaire.

Ovaire supère, à 3 loges, à placenta columellaire.

Ovules, 2 dans chaque loge, nervulés. Style 1, stigmate terminal, simple.

Fruit capsulaire. Capsule globuleuse, déhiscente en 5 valves, ou 2 par avortement des graines. Graines de 1 à 5, à spermodermis luisant, coriace, contenant du tannin. Hile très-grand. Périsperme nul.

Embryon curviligne. Cotylédons gros, soudés, le supérieur plus large; hypogés pendant la germination; radicule courbée sur le dos du cotylédon supérieur; plumule diphyllé.

La famille des Hippocastanées n'est constituée que par deux genres; le genre *Æsculus* dont notre espèce l'*Æsculus Hippocastanum* est le type, et le genre *Pavia* enrichi de presque tous les *Æsculus* de Linné, de Desfontaines et de Michaux et par conséquent beaucoup plus pourvu en espèces.

Ce dernier genre est particulièrement propre à l'Amérique septentrionale. On y remarque: le *Pavia* à fleurs rouges (*Pavia carnea*) qui égale en beauté le marronnier d'Inde.

Le *Pavia flava* ou *Pavia* jaune, bel arbre de 26 à 50 mètres de hauteur, se distingue par sa tête arrondie, son feuillage très-touffu et ses panicules de fleurs jaunes.

On trouve dans les jardins le *Pavia discolor* qui forme des buissons épais d'un mètre de hauteur. Ses fleurs sont d'abord jaunes et pourpres puis finalement d'un pourpre livide

Genre *Æsculus*.

Caractères génériques. — Calice campanulé à 5 divisions inégales. Corolle à 5 pétales ou 4 par avortement du pétale inférieur. Pétales à limbe ovale, à onglet involuté. Etamines 7, parfois 8, arquées. Capsule épineuse, parfois à 1 loge par la destruction des cloisons et l'avortement des graines.

Æsculus hippocastanum (Linné).

Caractères spécifiques. — Arbre s'élevant à 25 mètres et plus, et d'un mètre et plus de diamètre, à feuilles digitées, à 5, 7 folioles, lancéolées, acuminées, dentées, d'abord d'un vert-jaune, pâles et pubescentes en dessous à l'aisselle des nervures; pétiole articulé, renflé. Bourgeons coniques, écailleux, très-visqueux. Thyrses entourés, dans le bouton, d'une pubescence épaisse, blanche, de forme pyramidale après leur développement; axe pubescent. Fleurs blanches, marquées de rose ou de jaune. Calice irrégulier à 5 divisions obtuses, d'un vert-jaunâtre, rougeâtre au sommet des divisions. Pétales inégaux, ondulés sur leurs bords, marqués au-dessus de l'onglet d'une tache frangée, rose dans les fleurs hermaphrodites et jaune dans les fleurs mâles. Etamines 7, 8, inégales, ascendantes, à anthères oblongues, orangées, à connectif mamelonné au sommet; à filets blancs, ronds, épaissis à leur base, dont quelques-uns retenus au sommet de l'onglet involuté des pétales. Ovaire oblong, surmonté d'un style long, saillant, ascendant, couvert après la fécondation d'une pubescence glanduleuse. Ovules superposés. Capsule charnue, globuleuse, grosse, verte, portant des pointes épineuses, rarement lisse, d'un beau blanc intérieurement. Graines 1 à 3, grosses, luisantes, vernissées et nuancées comme l'acajou, entourées au moment de la déhiscence de la capsule, par l'endocarpe semblable à une peau fine et très-blanche.

Ombilic orbiculaire, blanchâtre. Cotylédons d'un blanc un peu jaune, radicule et plumule verdâtres. Lame interne du spermodermes très-adhérente aux cotylédons.

Le marronnier d'Inde est originaire de l'Asie; il croît spontanément sur les hauts plateaux des monts Hymalaya. De

l'Asie le marronnier d'Inde fut introduit en Europe. L'Ecluse en reçut des graines de Constantinople en 1550 et le cultiva dans les jardins de la capitale de l'Autriche. Bachelier l'apporta de Constantinople à Paris. Le premier échantillon parut au Jardin de Soubise en 1615, le second au Jardin-des-Plantes en 1656, et le troisième au Jardin du Luxembourg.

Le marronnier d'Inde croît rapidement et fructifie dans presque tous les terrains. Par la majesté de son port, l'épaisseur de son feuillage et l'élégance de ses thyrses au temps de la floraison, il est un des arbres les plus propres à ombrager les places et les avenues, à orner les jardins publics et les parcs.

Son bois mou et spongieux n'est guère employé dans l'industrie; il n'est que d'une médiocre qualité pour brûler. Les abeilles trouvent en abondance, dans ses fleurs, des matériaux pour la fabrication de la cire et du miel. Les brebis, les chèvres, les vaches et les porcs mangent avec avidité les marrons, malgré l'extrême âpreté qu'ils possèdent.

On a prétendu que cette nourriture les faisait maigrir; cette assertion est erronée, ainsi que le prouvent les expériences faites à ce sujet par M. Deschamps. Cet habile agriculteur a constaté que les vaches et les brebis nourries avec des marrons d'Inde donnent un lait plus abondant, plus crémeux, meilleur au goût, que ces animaux s'engraissent plus rapidement et que leur chair acquiert des qualités remarquables.

Il est bon, toutefois, de débarrasser les marrons du principe amer qu'ils renferment avant de les donner comme nourriture aux bestiaux. Pour cela, on les écrase grossièrement, on les met dans un baquet assez grand que l'on emplit d'eau fraîche; on agite de temps en temps et on renouvelle l'eau plusieurs fois. Le principe amer, soluble dans l'eau, est emporté par les lavages. La fécule, mélangée ensuite avec

du son, et traitée par l'eau bouillante, peut servir avantageusement à la nourriture du bétail.

Il a été question de planter aux bords de nos routes nationales des arbres dont les produits pourraient être utilisés. On a proposé les cerisiers, les pommiers, les mûriers, etc. Il nous semble que le marronnier d'Inde devrait avoir la préférence sur les autres espèces, pour plusieurs raisons. Son feuillage garantirait bien mieux les voyageurs des rayons brûlants du soleil d'été. Il pousserait plus facilement dans les mauvais terrains. L'amertume de ses fruits n'exciterait pas l'avidité des passants. Il fournirait tous les ans une récolte abondante qui pourrait être utilisée, comme nous l'avons indiqué, pour nourrir les troupeaux, ou bien dans la préparation industrielle de l'amidon.

DEUXIÈME PARTIE.

COMPOSITION CHIMIQUE DU MARRONNIER D'INDE.

L'écorce du marronnier d'Inde doit ses propriétés fébrifuges à un principe actif l'esculine, découvert en 1733. Elle renferme, en outre, de la fraxine identique à celle que l'on retire de l'écorce du frêne (*fraxinus excelsior*) ; de l'hydrate d'esculétine ; un peu d'esculétine libre ; une matière grasse ; un tannin particulier que l'on trouve dans toutes les parties de l'arbre ; enfin , un corps jaune-citron ayant pour formule $C^{22}H^{28}O^{15}$ qui n'y existe d'ailleurs qu'en très-faible proportion.

Les cotylédons contiennent une quantité notable de fécule, une huile jaune et deux glucosides, l'argyrescine et l'aphrodescine, découverts par Rochelder en 1862.

Les téguments de la graine et les fleurs renferment du quercitrin et un peu de quercétine.

Nous étudierons successivement tous ces corps ainsi que leurs dérivés par les réactifs.

Esculine ou Polychrome.



L'esculine a été retirée pour la première fois, par Canzoniéri, des capsules du marronnier; plus tard par Trommsdorff, de l'écorce du même arbre; mais c'est surtout à Rochelder

et Schwarz que l'on doit l'étude des propriétés de cette substance.

Il existe plusieurs procédés pour l'extraire ; nous en indiquerons trois.

Premier procédé. — On pulvérise l'écorce des jeunes branches de marronnier après l'avoir préalablement desséchée. On mouille la poudre avec une solution faible d'ammoniaque, on la met dans un appareil à déplacement et on l'épuise par l'ammoniaque.

Le liquide obtenu est évaporé à une douce chaleur jusqu'à consistance sirupeuse, on ajoute de l'alumine pure et on agite le mélange jusqu'à dessiccation.

La masse pulvérisée est épuisée par l'alcool à 95° bouillant. La liqueur alcoolique laisse déposer, par refroidissement, l'esculine mélangée à un peu d'extractif. On reprend les cristaux par un mélange à parties égales d'eau et d'éther, on agite et après 24 heures on jette le tout sur un filtre ; on lave à l'eau froide. L'esculine presque pure est alors desséchée, pulvérisée, mise sur un filtre et lavée de nouveau avec de la benzine ensuite avec de l'éther. On obtient ainsi un produit très-pur qu'il est facile de faire cristalliser dans l'alcool.

Deuxième procédé. — On épuise à plusieurs reprises l'écorce de marronnier par l'eau bouillante ; on précipite la décoction par l'alun et un excès d'ammoniaque. La liqueur filtrée est évaporée au bain-marie. On épuise le résidu par l'alcool à 90° bouillant et on laisse cristalliser. L'esculine que l'on obtient peut être purifiée comme précédemment.

Troisième procédé. — Il est dû à Minor. C'est celui que nous avons suivi, il nous a donné de bons résultats.

On épuise avec de l'eau bouillante l'écorce divisée du marronnier. On précipite la décoction par l'acétate de plomb, on filtre et on décompose la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré. Après avoir filtré de nouveau et évaporé la solution en consistance sirupeuse, on l'abandonne au repos dans un endroit frais. Au bout de quelques jours, toute la liqueur s'est prise en une masse de cristaux que l'on sépare par expression, entre une toile, de l'eau-mère brune qui les imprègne. Pour l'avoir parfaitement pure, on fait cristalliser l'esculine ainsi obtenue trois ou quatre fois dans l'alcool à 40° et autant de fois dans l'eau bouillante. Les cristaux sont lavés à l'eau froide sur un filtre, jusqu'à ce qu'un tiers se soit dissout dans l'eau. Le résidu représente l'esculine aussi pure qu'on peut l'obtenir ; les eaux-mères en retiennent une certaine quantité, que l'on peut en retirer impure et colorée par évaporation.

Propriétés physiques. — L'esculine pure se présente sous forme de cristaux prismatiques d'un blanc éclatant, souvent disposés en faisceaux rayonnant d'un centre commun. Elle est inodore et possède une saveur amère et une réaction légèrement acide. Elle est peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau bouillante, soluble dans 24 parties d'alcool bouillant, très-peu soluble dans l'éther.

Sa solution aqueuse est incolore par transmission et bleue par réflexion ; cet effet est tellement sensible, qu'il a lieu avec une solution de 1 partie d'esculine dans 1500 parties d'eau. Il est augmenté par l'addition des alcalis et disparaît par les acides.

Ce phénomène appelé fluorescence est dû à l'absorption des rayons lumineux. Leur force vive, recueillie par le corps fluorescent, se dépense en un rayonnement composé de rayons moins réfrangibles que ceux qui ont été reçus.

C'est à M. Stokes qu'on doit cette explication, elle repose sur l'expérience suivante :

On reçoit dans une chambre obscure un spectre réel horizontal sur la surface antérieure d'une auge remplie d'une solution d'esculine ou de bisulfate de quinine. Les rayons calorifiques ne produisent rien, mais les rayons chimiques développent le long de la surface et dans une très-petite épaisseur, une illumination épipolique.

L'illumination commence à la raie F du spectre et finit en T pour l'esculine et le bisulfate de quinine; elle se produit dès la raie D pour le curcuma et le gayac, elle accompagne es diverses raies d'absorption avec la teinture de chlorophylle. En général, elle a lieu aux points où se fait l'absorption des rayons incidents.

On peut donc dire que les substances fluorescentes absorbent certains rayons, généralement ce sont les rayons chimiques et qu'elles les rendent après les avoir transformés.

Il est facile de concevoir que cette diffusion épipolique ne doit avoir lieu qu'une fois, puisque dans son passage à travers un corps fluorescent la lumière perd la cause de cette diffusion, c'est-à-dire les rayons qui se transforment.

Quant à la composition des lumières émises pendant la fluorescence, on la découvre en décomposant par un prisme la bande de lumière épipolisée. Tantôt le spectre est continu comme avec l'esculine et le bisulfate de quinine et il contient toutes les couleurs simples. Tantôt il est constitué par des lignes brillantes entremêlées d'espaces sombres; généralement toutes les couleurs simples émises par un point ont une réfrangibilité moindre que celle du rayon excitateur ou au plus égale à la sienne. Ainsi l'esculine qui absorbe les rayons chimiques de H en P, rend des rayons lumineux de H en A et la chlorophylle, après avoir éteint les rayons rouges, ne

renvoie que des rayons rouges et peut-être des chaleurs obscures.

Puisque, en général, ce sont les rayons chimiques qui se transforment en lumière, ce sont les sources qui en contiennent le plus qui produisent la plus vive fluorescence et avant toutes les autres, c'est la lumière électrique.

Il est possible d'écrire, sur un carton, avec une solution d'esculine, des caractères invisibles à la lumière des lampes et qui deviennent brillants quand on y fait tomber un faisceau de rayons provenant de l'arc voltaïque, dépouillés de leur lumière par un verre violet foncé.

M. Geissler a construit des tubes spéciaux pour étudier la fluorescence des liquides sous l'influence de la lumière électrique. Ils se composent d'un serpentín de verre renfermant de l'azote à un dixième de millimètre de pression. Aux deux extrémités du serpentín sont fixés deux fils de platine qui servent à faire passer dans l'intérieur du tube l'étincelle d'une bobine de Rhumkorf. Le serpentín est recouvert d'un manchon de verre, dans lequel on introduit la solution fluorescente. Si on fait passer l'étincelle électrique dans le tube avant de mettre la solution, on obtient une lumière violacée, peu éclatante ; mais sitôt avoir versé le liquide fluorescent, le tube prend le plus bel éclat. La solution d'esculine est colorée en un bleu pur intense.

Propriétés chimiques. — L'esculine fond à 160° et ne cristallise pas par le refroidissement. Une chaleur plus forte la décompose. Elle ne précipite pas les sels métalliques, excepté le sous-acétate de plomb, en donnant un précipité jaune que les lavages décomposent.

Chauffée avec un fragment de potasse ou de soude, elle donne une coloration rouge de sang.

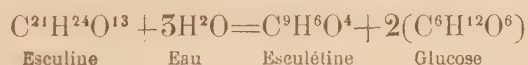
Le chlore rougit et décompose sa solution aqueuse.

L'esculine a été analysée par Trommsdorff qui a proposé la formule $C^8H^9O^5$ pour représenter la composition de cette substance.

Rochelder et Schwarz ont obtenu à l'analyse des nombres qui se rapprochent beaucoup de ceux qu'avait obtenus Trommsdorff, mais, en même temps, ils ont découvert une réaction de l'esculine qui a fait connaître sa véritable constitution et qui a conduit à rejeter la formule adoptée jusqu'alors.

Cette réaction est la suivante: lorsqu'on chauffe au bain-marie l'esculine avec une quantité d'eau suffisante pour la dissoudre à chaud et à laquelle on a ajouté un huitième de son volume d'acide sulfurique, la liqueur se colore en jaune et au bout de quelque temps, il se dépose sur les bords de la capsule des aiguilles dont la quantité augmente peu à peu. Dès que, par suite de l'action prolongée de l'acide sulfurique, la coloration de la liqueur augmente en intensité, on retire la capsule du feu et on abandonne la liqueur à elle-même pendant vingt-quatre heures dans un endroit dont la température ne dépasse pas huit ou dix degrés. Au bout de ce temps, on sépare la liqueur des cristaux qui se sont formés et on la sature par du carbonate de plomb; on la filtre et on la décolore chaude par le charbon animal. Evaporée en consistance sirupeuse, elle se prend au bout de quelques jours en une masse de cristaux incolores. Ces cristaux sont un sucre et les aiguilles qu'on avait séparées sont une nouvelle substance que Rochelder et Schwarz ont désignée sous le nom d'*esculétine*.

Ils représentent par l'équation suivante le dédoublement qui donne naissance à ces corps:



Ce dédoublement de l'esculine en esculétine et glucose permet de rapprocher ce principe amer de l'amygdaline, de la salicine, de la phloridzine et de la rager par conséquent au nombre des glucosides, c'est-à-dire de ces substances capables de se dédoubler sous l'influence des acides étendus en divers produits, parmi lesquels on remarque toujours une ou plusieurs molécules de glucose.

Cette réaction a lieu aussi sous l'influence de l'émulsine ou d'un alcali étendu; elle est toujours accompagnée d'une fixation des éléments de l'eau.

Esculétine $C^9H^6O^4$.

Ce principe, qui provient du dédoublement de l'esculine se rencontre aussi tout formé, quoique en très-petite quantité dans l'écorce du marronnier.

On l'obtient, comme nous venons de le voir, en traitant au bain-marie une solution d'esculine par l'acide sulfurique étendu. Il se dépose au bout de quelque temps sur les bords de la capsule des aiguilles dont la quantité augmente peu à peu. Quand la liqueur est assez concentrée, on l'abandonne au repos. On filtre pour séparer l'esculétine, la liqueur filtrée renferme le glucose. Pour purifier l'esculétine ainsi obtenue, on la dissout dans l'eau bouillante et on décolore la solution par le noir animal.

Zwenger l'obtient différemment, il fait dissoudre l'esculine dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. Les cristaux d'esculétine qui se forment dans la liqueur refroidie sont lavés et dissous dans l'alcool chaud, puis traités par l'acétate de plomb; il se précipite de l'esculétate de plomb, qu'on lave et qu'on décompose dans sa solution aqueuse

bouillante par un courant d'hydrogène sulfuré. On filtre, l'esculétine cristallise par refroidissement.

Propriétés. — L'esculétine se présente à l'état de pureté sous forme de lamelles ou d'aiguilles semblables aux cristaux d'acide benzoïque. Peu soluble dans l'eau froide, elle se dissout mieux dans l'eau bouillante et très-facilement dans l'alcool bouillant. Elle est comme l'esculine presque insoluble dans l'éther. Sa solution aqueuse est dichroïque, jaune par transmission, bleuâtre par réflexion, mais à un degré moindre que l'esculine. Séchée à 100°, elle perd 6,64 à 6,77 pour 100 d'eau et renferme alors, suivant Rochelder et Schwarz:

	Moyenne des expériences.	Théorie
Carbone.....	60,68.....	C ⁹ —60,67
Hydrogène.....	5,53.....	H ⁶ — 5,37
Oxygène.....		O ⁴ —55,96
		100,00

Ces nombres conduisent à la formule :



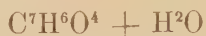
Elle fond à une température supérieure à 210° et se détruit par distillation.

Elle possède les caractères d'un acide faible, car elle se dissout facilement dans l'eau légèrement alcaline.

Cette solution colorée en jaune d'or, lorsqu'on y ajoute un acide, laisse précipiter l'esculétine sous forme d'aiguilles minces et soyeuses. L'esculétine forme avec l'ammoniaque une combinaison cristallisable en lamelles jaunes, mais qui perd à l'air tout l'ammoniaque qu'elle renferme.

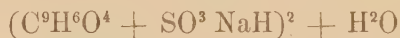
L'acide sulfurique concentré décompose l'esculétine à chaud; l'acide chlorhydrique la dissout sans l'altérer; l'acide nitrique bouillant la transforme en acide oxalique. La potasse

caustique la décompose à chaud en acide formique, oxalique et un nouveau corps, l'acide escioxalique, isomère de l'acide protocatéchique. Cet acide



est en cristaux microscopiques incolores; sa solution n'est pas modifiée par le sulfate ferreux, mais si au mélange on ajoute du carbonate de soude, la liqueur devient bleu foncé. Avec le chlorure ferrique, elle devient d'un rouge-brun, que la soude fait virer au violet.

L'esculétine se comporte comme une aldéhyde; traitée par une solution bouillante d'un bisulfite alcalin, elle s'y combine et cette combinaison a pour formule:



On ne peut plus en retirer l'esculétine, mais un composé $2(C^9H^6O^4) + 5 H^2O$, la paraesculétine, cristallisant confusément dans le vide, peu soluble dans l'éther, plus soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'eau, qui, dans une atmosphère d'ammoniaque, se colore en rouge, puis en violet et finit par produire un liquide bleu d'azur, qui perd son ammoniaque en présence de l'acide sulfurique et redevient rouge.

Ce composé ammoniacal fournit un sel de plomb d'un rouge cuivré



La substance bleue renfermerait $C^9H^7 Az O^5$; Rochelder l'a appelée escorcéine.

L'esculétine se combine à l'hydrogène naissant; on opère avec l'amalgame de sodium, en solution acide et on obtient une substance amorphe, soluble dans l'éther et dans l'eau, dont la solution aqueuse est précipitée par l'acétate de plomb.

Ce corps $C^9H^8O^4$ appelé escorcine, peut être considéré

comme de l'orcine dont 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par deux groupes formyle COH.

L'escorcine exposée humide à l'action du gaz ammoniaque se colore en rouge en se transformant en escorcéine.

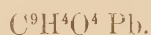
L'azotate d'argent est réduit facilement à chaud par l'esculétine; les produits d'oxydation se composent d'une résine brune et d'un corps isomère de l'esculétine, difficilement cristallisable.

L'oxyde puce de plomb, le bioxyde de manganèse, l'oxyde de mercure sont aussi réduits.

Les sels ferriques sont colorés en vert foncé.

L'esculétine traitée par le perchlorure d'antimoine se transforme en beaux cristaux d'une substance chlorée.

Elle précipite l'acétate de plomb en donnant un précipité jaune clair, gélatineux. L'esculétate de plomb séché à 100° renferme:



Fraxine ou Pavine.



Cette substance a été signalée pour la première fois dans l'écorce du marronnier d'Inde par Stokes. Le prince Salm Horstmar l'avait découverte dans celle du frêne (*Fraxinus excelsior*). Il ne faut pas confondre la fraxine avec le prétendu alcaloïde que Keller avait extrait de la même écorce et qui, vérification faite, s'est trouvé n'être que de la mannite.

Pour extraire la fraxine du marronnier d'Inde, on traite l'extrait alcoolique de l'écorce par une dissolution d'acétate de plomb dans l'alcool, on filtre; on débarrasse la liqueur

du métal par un courant d'hydrogène sulfuré. Le liquide filtré, très-fluorescent, contient de la fraxine et du tannin.

On évapore dans le vide jusqu'à siccité, on reprend ensuite par un peu d'eau et on filtre rapidement. Le liquide limpide a cessé d'être dichroïque, le principe fluorescent étant resté sur le filtre. On le dissout dans l'alcool bouillant pour le faire cristalliser.

Propriétés. — La fraxine est un glucoside, elle cristallise en aiguilles d'un blanc-jaunâtre, elle possède une saveur amère astringente, elle n'a pas d'odeur; elle est peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool, mais elle se dissout aisément sous l'influence de la chaleur.

Lorsque la fraxine est en solution concentrée, elle possède une couleur jaune et une réaction acide. Une solution étendue alcoolique ou aqueuse de fraxine présente comme l'esculine, le phénomène de la fluorescence bleue, surtout en présence d'une trace d'alcali; les acides font disparaître cette propriété. Du charbon animal, agité avec une dissolution alcoolique de fraxine enlève complètement cette dernière.

La fraxine fond à une température assez basse et se présente alors sous la forme d'une masse amorphe; une chaleur élevée la détruit, mais il se sublime une certaine quantité d'un produit cristallisé dont la solution dans l'eau possède la fluorescence bleue et prend une teinte jaune par l'addition d'une petite quantité d'ammoniaque.

En présence des alcalis, la fraxine prend une coloration jaune de soufre. Des cristaux de fraxine exposés dans une atmosphère qui contient de l'ammoniaque deviennent jaunes.

Le sesquichlorure de fer colore en vert la dissolution aqueuse de fraxine et y fait naître un précipité jaune-citron; l'acétate de plomb ammoniacal y forme un précipité jaunâtre.

Sous l'influence des acides faibles, la fraxine se dédouble en glucose et en un produit cristallin que M. Salm Horstmar a nommé fraxétine.

Ce dédoublement s'exprime par l'équation suivante :



Fraxétine $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{O}^5$.

La fraxétine possède un goût astringent, elle est incolore et sans odeur, elle possède une réaction acide ; il faut environ 1000 parties d'eau froide pour la dissoudre ; l'eau bouillante en dissout environ trois centièmes. Elle est plus soluble dans l'alcool, surtout à chaud, elle est précipitée de cette solution par le refroidissement en cristaux microscopiques qui paraissent être des tables rhomboïdales. Elle est peu soluble dans l'éther.

La fraxétine fond, sans brunir, à la température de 228° ; par le refroidissement elle se prend en masse cristalline. Elle se dissout dans l'acide sulfurique en prenant une coloration jaune intense.

Lorsqu'on projette de la fraxétine dans de l'acide azotique, cet acide se colore en violet, en rouge, en grenat, en rose et finit par se décolorer complètement.

L'acide chlorhydrique la dissout à chaud et la laisse cristalliser par le refroidissement.

Les alcalis, les terres et les carbonates alcalins font éprouver à la solution de fraxétine des colorations variées, généralement jaunes ou verdâtres.

L'azotate d'argent y fait naître un nuage noirâtre ; le carbonate de plomb se colore en jaune-citron et le sesquichlorure de fer donne une coloration bleu-verdâtre.

Hydrate d'esculétine



Cette substance qui est contenue en plus grande quantité que l'esculétine dans l'écorce du marronnier d'Inde, offre beaucoup d'analogie avec la daphnéline ; elle a la même composition. Elle s'en distingue en ce que, traitée par les bisulfites, puis par l'ammoniaque, elle donne une liqueur bleue en absorbant l'oxygène de l'air, ce qui n'a pas lieu avec la daphnéline.

L'hydrate d'esculétine se dépose de sa solution aqueuse bouillante, en petits cristaux grenus ; il est moins soluble dans l'eau que l'esculétine elle-même.

Les acides sulfurique et chlorhydrique le dissolvent ; l'eau le précipite de sa solution sulfurique à l'état d'esculétine anhydre, et l'acide chlorhydrique le dépose en aiguilles par le refroidissement. Les alcalis le dissolvent avec une coloration jaune.

Il précipite les sels de baryte et l'acétate de plomb ; il réduit les sels d'argent ; se colore en rouge foncé par l'acide nitrique, comme l'esculine ; le chlorure ferrique le colore en vert et l'acide chlorhydrique fait disparaître cette coloration.

L'hydrate d'esculétine fond à 250° et commence déjà à se sublimer à 203°.

Il réduit le tartrate cupro-potassique ; ses solutions sont fluorescentes, ce qui n'a pas lieu pour la daphnéline.

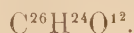
Sa composition correspond à la formule :



Chauffé à 200° dans un courant d'anhydride carbonique, il perd de l'eau et se transforme en esculéine $C^9H^6O^4$.

Dissous dans l'alcool absolu et traité par l'acide chlorhydrique concentré, au bain-marie, il se transforme en esculétine. La même transformation a lieu lorsque l'on précipite par l'acide acétique la solution ammoniacale de l'hydrate d'esculétine.

Acide esculotannique ou tannin du marronnier d'Inde °



Ce tannin existe dans toutes les parties de l'arbre, l'écorce et les téguments des graines en renferment une notable quantité.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le chlorure ferrique le colore en vert intense.

La solution chauffée à 100° avec de l'acide chlorhydrique devient rouge-cerise. A l'air ou sous l'influence des oxydants il devient brun.

Il ne paraît pas former de combinaisons définies avec les bases. La potasse en fusion le transforme en phloroglucine et acide protocatéchique.

Pour le préparer, on lave à l'eau chaude le précipité obtenu, dans la préparation de l'esculine, en traitant l'extrait aqueux par l'acétate de plomb.

On décompose ce précipité par l'hydrogène sulfuré, on filtre, on évapore la solution au bain-marie jusqu'à siccité. On traite le résidu par l'éther. La liqueur filtrée abandonne par évaporation le tannin à l'état de pureté.

On trouve encore en très-petite quantité dans l'écorce du marronnier un corps qui se présente sous la forme de cristaux microscopiques jaune-citron.

Cette substance, qui a pour composition $C^{22}H^{28}O^{15}$, se double, sous l'influence des acides, en glucose et en fraxétine :



Rochelder a aussi signalé, dans l'écorce du marronnier d'Inde, la présence d'un acide organique ressemblant à l'acide malique pour la composition, mais dont il diffère par les propriétés. Cet acide ne s'y rencontre qu'en très-faible proportion.

PRODUITS FOURNIS PAR LES COTYLÉDONS DES MARRONS D'INDE.

Outre une fécule et une huile que nous étudierons dans la partie pharmaceutique, les fruits du marronnier renferment deux glucosides découverts par Rochelder : l'*argyrescine* et l'*aphrodescine* qui donnent plusieurs dérivés sous l'influence des réactifs.



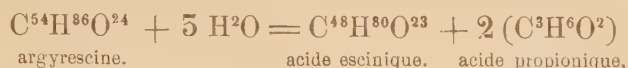
L'*argyrescine* est un principe amer soluble dans l'alcool. L'éther la précipite de sa solution dans l'alcool absolu. Par l'évaporation de sa solution aqueuse, elle reste à l'état de masse gommeuse. Sa dissolution dans l'alcool faible l'abandonne en cristaux d'un blanc argenté.

Elle est fusible et brûle avec une flamme très-fuligineuse. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré et sa dissolution devient rouge par l'addition de l'eau.

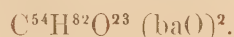
Les acides la transforment en glucose et argyrénétine :



Les alcalis la dissolvent en donnant de l'acide propionique et de l'acide escinique :



L'action des alcalis peut être moins avancée et donner alors naissance à un acide dont le sel de baryte a pour composition :



Cet acide prend naissance en vertu de l'équation suivante :



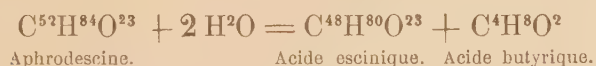
Cet acide existe, du reste, tout formé dans les cotylédons des marrons d'Inde.

Aphrodescine $\text{C}^{52}\text{H}^{84}\text{O}^{23}$.

M. Frémy qui avait retiré cette substance, l'avait regardée comme identique avec la saponine.

Suivant Rochelder, elle diffère de la saponine par sa solubilité dans l'alcool et par l'action des alcalis qui agissent sur elle comme sur l'argyrescine; seulement, c'est de l'acide butyrique et non de l'acide propionique qui y est contenu.

Son dédoublement par les alcalis a lieu suivant l'équation :



La solution aqueuse d'aphrodescine est précipitée par l'acide chlorhydrique en flocons volumineux, ce qui permet de séparer cette substance de l'argyrescine.

Acide escinique $C^{48}H^{80}O^{23}$.

L'acide escinique est précipité de ses sels en une masse gélatineuse qui devient pulvérulente quand elle est séchée. Bouilli avec une quantité d'alcool suffisante pour le dissoudre, il devient en partie cristallin en conservant la même composition.

Le sel de potasse est cristallisable et renferme 1 atome de potassium. Le sel de baryte renferme 1 atome de baryum diatomique.

L'argyrescine, l'aphrodescine et l'acide escinique traités à chaud par l'acide chlorhydrique, donnent du glucose et une matière amorphe, la télescine $C^{36}H^{62}O^{14}$; mais la formation de ce corps n'est pas constante.

L'acide escinique ou la télescine étant dissous dans l'alcool additionné d'acide chlorhydrique et soumis à l'ébullition jusqu'à formation d'une coloration rouge, l'eau précipite de la solution des flocons d'escigénine qui a pour composition, suivant Rochelder $C^{12}H^{20}O^3$. C'est une poudre blanche que l'acide sulfurique dissout, et si l'on ajoute du sucre, il se produit une coloration rouge, comme avec les acides de la bile.

Acide esculique $C^{26}H^{46}O^{12}$.

M. Frémy a donné ce nom à un acide qu'il a obtenu par l'action des acides ou des alcalis sur la saponine des marrons d'Inde. Il crut obtenir le même acide en soumettant aux mêmes réactifs la saponine de la saponaire d'Egypte.

Suivant Rochelder, le principe extrait des marrons d'Inde, par Frémy, n'étant pas de la saponine, mais de l'aphro-

descine, l'acide esculique de Frémy ne dérive plus de la saponine et doit être distingué du produit du dédoublement de cette dernière, produit appelé aussi acide saponique, sapogénine et que Rochelder et Schwarz considèrent comme de l'acide quinovatique.

L'acide esculique de Frémy s'obtient facilement en traitant l'aphrodescine par la potasse à chaud; il se forme une combinaison potassique, facilement soluble dans l'alcool faible; on la sépare ainsi des matières colorantes dont la combinaison avec la potasse est insoluble dans ce dissolvant. Ensuite on dissout l'esculate dans l'eau et on précipite par un acide.

Cet acide est sans saveur, à peine soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'éther, très-soluble dans l'alcool, d'où il se sépare en petits cristaux grenus; il fond en se décomposant. Il est déplacé de ses sels par l'acide carbonique; il renferme suivant Frémy $C^{26}H^{46}O^{12}$.

L'acide azotique le transforme en une résine jaune.

Les seuls esculates solubles sont ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque. Ils ne cristallisent pas dans l'eau, mais dissous dans un mélange de 2 parties d'alcool et 1 partie d'eau, ils cristallisent en belles paillettes nacrées. Les autres sels se dissolvent dans l'alcool faible.

Quercitrin $C^{33}H^{30}O^{17}$.

Rochelder a encore signalé la présence d'une matière colorante jaune, le quercitrin, dans les fleurs du marronnier.

Le quercitrin, découvert par Chevreul dans l'écorce du *Quercus tinctoria*, ne se trouve qu'en très-petite quantité dans les fleurs et les feuilles du marronnier.

Pour l'extraire, on ramasse les fleurs tombées, on les épuise par l'alcool à 80° bouillant. Il se dépose, d'abord, une matière cristalline, cireuse, que l'on sépare par filtration. On distille pour recueillir l'alcool et on obtient un résidu qui se sépare en deux couches dont la supérieure, rougeâtre, contient la matière colorante cherchée. Pour l'obtenir pure, on décante cette couche et on la traite par l'acétate de plomb qui forme un précipité, en grande partie soluble dans l'acide acétique. Cette partie soluble fournit, avec l'acétate tribasique de plomb, un précipité d'un beau jaune, essentiellement composé de quercitrin et d'un peu de quercétine.

CONSTITUTION DE CES COMPOSÉS

Rochelder a posé les deux séries parallèles suivantes; nous marquons, par une astérisque, dans la deuxième série, les corps qui n'ont pas été isolés.

Glycol	$C^2H^6O^2$	Esciglycol	$C^7H^{10}O^{2*}$
Glycolal	$C^2H^4O^2$	Esciglycolal	$C^7H^8O^2 *$
Acide glycolique	$C^2H^4O^3$	Acide esciglycolique	$C^7H^8O^3$
Glyoxal	$C^2H^2O^2$	Esciglyoxal	$C^7H^6O^2 *$
Acide glyoxalique	$C^2H^2O^3$	Acide esciglyoxalique	$C^7H^6O^3 *$
Acide oxalique	$C^2H^2O^4$	Acide escioxalique	$C^7H^6O^4$

L'escigénine $C^{12}H^{20}O^2$ serait un alcool diatomique homologue de l'esciglycol inconnu.

L'esciglyoxal n'a pas été isolé, mais l'esculétine en dériverait, 2 atomes d'hydrogène étant remplacés par deux radicaux formyle COH :



L'acide esciglyoxalique existerait dans l'acide esculotannique, qu'il constituerait en combinaison avec la phloroglucine.

L'acide esciglycolique a été obtenu par M. Hlasiwetz dans l'action de l'amalgame de sodium sur la quercétine.

Enfin, l'escorcine est l'esciglycolal, dont 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par deux groupes formyle COH :



Esciglycolal.



Escorcine ou esciglycolal
diformalique

TROISIÈME PARTIE.

PHARMACOLOGIE.

Le marronnier d'Inde a été introduit dans la matière médicale en 1733 par Zanichelli, pharmacien de Venise, qui publia un ouvrage consacré à célébrer les vertus de l'écorce de cet arbre contre différentes maladies et en particulier contre les fièvres intermittentes. Depuis cette époque de nombreux auteurs n'ont cessé de préconiser les propriétés fébrifuges de cette écorce et quelques-uns même lui ont attribué une efficacité égale à celle du quinquina. Toutefois des observateurs moins enthousiastes et plus sévères dans leurs jugements, ont reconnu qu'elle est loin de valoir le quinquina dans les fièvres périodiques, et que si on a pu, quelquefois, obtenir la guérison de ces maladies, le plus souvent elle a été manifestement sans aucun succès.

Au récit de Murray, elle a été administrée avantageusement dans une fièvre lente, dans un cas de fièvre cardiaque avec déjections alvines, et contre la péripneumonie et la pleurésie.

Mais que peut-on conclure de ces faits isolés ? Il est plus facile de croire à ses avantages contre certains écoulements atomiques du canal de l'urèthre, et dans certaines épilepsies, où l'on sait que les toniques sont employés avec succès.

L'écorce des jeunes branches, une fois desséchée, se rapproche de celle du quinquina par sa couleur d'un gris foncé ou brunâtre et par sa saveur astringente et amère. On l'ad-

ministre à l'intérieur à la dose de 15 à 50 grammes, soit en suspension dans un liquide quelconque, soit associée avec le miel sous la forme de bols, de pilules ou d'électuaire. On peut aussi l'administrer en décoction aqueuse ou en macération vineuse.

Le décocté (proportion 50 pour 1000) a été employé comme antiseptique sur les plaies gangréneuses.

On peut préparer avec l'écorce un extrait aqueux et un extrait alcoolique : ce dernier est le plus abondant.

Pour préparer l'extrait alcoolique, on place la poudre dans un appareil à déplacement, on l'épuise par l'alcool à 60° bouillant ; on distille la teinture obtenue pour recueillir l'alcool et on achève l'évaporation à l'étuve ou dans le vide.

Cet extrait additionné d'eau-de-vie constitue l'élixir fébrifuge de Reil.

L'esculine est aussi employée dans la thérapeutique. Mouchon fit connaître, le premier, les propriétés fébrifuges de cette substance. On la prescrit avec avantage dans le traitement des névralgies périodiques, à la dose de 2 grammes, délayée dans un peu d'eau sucrée, prise en deux fois, à un court intervalle.

Mouchon fait un sirop d'esculine ainsi composé :

Esculine pulvérisée	125 grammes.
Alcool à 56°	2.500 —
Sirop de gomme	8.000 —

On fait dissoudre l'esculine dans l'alcool, on filtre, on ajoute le sirop et on distille l'alcool dans le bain-marie d'un alambic.

Les propriétés médicales des fruits du marronnier d'Inde n'ont pas été plus exactement déterminées que celles de son écorce. Toutefois, ils sont employés de temps immémorial à Constantinople par les hippocrates, dans certaines affections

pulmonaires des chevaux; circonstance qui a fait donner au marronnier le nom d'*hippocastanum* (châtaigne de cheval).

Les marrons torréfiés et réduits en poudre ont été vantés dans les hémorrhagies utérines atoniques.

On sait aussi que la poudre de marrons introduite dans les fosses nasales excite l'éternuement et provoque la sécrétion d'une grande quantité de mucus nasal, ce qui a fait croire qu'on pourrait l'utiliser pour la guérison de certaines céphalalgies et autres affections cérébrales. Mais ne sait-on pas que toutes les poudres excitantes produisent les mêmes effets, lorsqu'elles sont mises en contact avec la membrane muqueuse du nez ?

Parmentier prétend que cette poudre a guéri l'épilepsie; on lui a également attribué une vertu fébrifuge. Néanmoins les faits sur lesquels reposent de semblables assertions sont en trop petit nombre et ont été trop vaguement et trop inexactement observés pour ne pas désirer que ces fruits soient soumis à de nouvelles expériences cliniques.

Les marrons renferment une huile jaune se coagulant à 0°, ayant une odeur de navet. M. Gênevoix, en 1859, l'a proposée comme agent topique au début des accès de la goutte et du rhumatisme. On l'étend à l'aide d'un pinceau à colorier sur la partie enflammée.

Lorsque la sensibilité est grande, les onctions sont pratiquées circulairement sur les points périphériques pour arriver au centre. Elles sont continuées jusqu'à complète saturation de la peau, ce qui réclame, quelquefois, trois ou quatre onctions à quelques minutes d'intervalle. La partie huilée est recouverte de papier de soie, de ouate ou de flanelle, puis de taffetas.

Cette huile peut se préparer en traitant la poudre de marrons d'Inde par l'éther dans un appareil à déplacement; l'évaporation de l'éther permet de recueillir l'huile pure.

500 grammes de poudre nous ont donné, par ce procédé, 45 grammes d'huile.

Depuis quelques années, M. Gènevoix l'obtient en grand en râpant les marrons non décortiqués; ceux-ci sont recueillis et soumis, pendant quelques jours, à une fermentation libre. La pulpe est ensuite chauffée avec de l'eau, puis additionnée d'acide sulfurique (2 kil. pour 100 kil. de marrons); après quelques heures d'ébullition, la fécule étant transformée en glucose, on laisse reposer. L'huile préexistant dans les marrons vient surnager à la surface du liquide; elle est recueillie et filtrée.

Les cotylédons des marrons d'Inde renferment une grande quantité de fécule blanche pulvérulente, sans odeur ni saveur, elle donne sous les doigts la sensation de froissement. Les grains sont arrondis ou ovoïdes, d'un volume qui varie entre $1/200^e$ et $1/500^e$ de millimètre. Les grains les plus petits forment la plus grande partie de la fécule. Ils ne présentent aucune trace de hile ni de couches concentriques, tandis que les plus gros, beaucoup moins nombreux, portent fréquemment des traces de hile, mais aucun n'offre jamais de couches concentriques.

Traités par l'eau bouillante, les grains de fécule se gonflent, doublent et triplent de volume et prennent des formes très-irrégulières. Quelques-uns d'entre eux laissent alors voir le hile et les couches concentriques.

On prépare industriellement la fécule de marrons comme celle de pomme de terre, seulement il faut avoir le soin de la laver plus longtemps pour enlever les dernières traces du principe âcre; on arrive plus facilement à ce résultat en se servant d'une eau rendue alcaline par le carbonate de soude, comme l'a proposé le docteur Ch. Flandin.

La fécule, ainsi obtenue, pouvant remplacer dans l'industrie l'amidon du blé et la fécule de pomme de terre, il faut lui donner ces applications et conserver les céréales et les pommes de terre pour la nourriture de l'homme.

FIN.

Vu bon à imprimer ;
Le Professeur de Pharmacie,
LÉON SOUBEIRAN.

LISTE DES PREPARATIONS

Esculine.

Esculétine.

Fraxine.

Acide esculotannique.

Argyrescine.

Aphrodescine.

Huile de marron d'Inde.

Fécule de marrons.

Extrait aqueux de l'écorce de marronnier.
